

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-317046

(43)Date of publication of application : 31.10.2002

(51)Int.Cl. C08G 73/16
B29C 41/02
B32B 15/08
C08J 5/18
// B29K 79:00
B29L 7:00
C08L 79:08

(21)Application number : 2001-123677

(71)Applicant : KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 20.04.2001

(72)Inventor : NISHINAKA MASARU

ITO TAKU

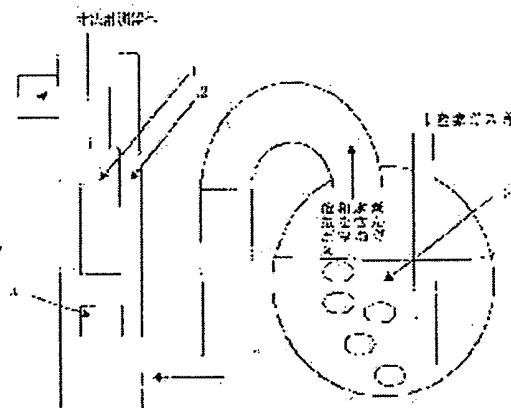
SHIMOOOSAKO KANJI

(54) POLYIMIDE FILM AND METHOD FOR PRODUCING THE FILM, AND LAMINATE AND MULTI-LAYERED PRINTED CIRCUIT BOARD USING THE FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To solve that it is a large problem on the enhancement in the density of a circuit pattern as a material for a printed circuit board, such as a base film for a flexible printed circuit board, that the dimension of a polyimide film is affected by humidity.

SOLUTION: The polyimide film having a small moisture-absorbing expansion coefficient is newly developed. The polyimide film can be used to give a printed circuit board whose dimensional change is small and which has a circuit pattern in a high density and improved reliability. Concretely, the polyimide film contains a polyimide obtained by imidizing an aromatic polyamide obtained by reacting an acid dianhydride component containing an aromatic tetracarboxylic acid dianhydride with a diamine component containing an aromatic diamine compound, and has an absorption expansion coefficient of ≤ 7 ppm.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-317046

(P2002-317046A)

(43) 公開日 平成14年10月31日 (2002. 10. 31)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 8 G 73/16		C 0 8 G 73/16	4 F 0 7 1
B 2 9 C 41/02		B 2 9 C 41/02	4 F 1 0 0
B 3 2 B 15/08		B 3 2 B 15/08	R 4 F 2 0 5
C 0 8 J 5/18	C F G	C 0 8 J 5/18	C F G 4 J 0 4 3
// B 2 9 K 79:00		B 2 9 K 79:00	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-123677(P2001-123677)

(22) 出願日 平成13年4月20日 (2001. 4. 20)

(71) 出願人 000000941

鐘淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72) 発明者 西中 賢

滋賀県大津市比叡辻2-1-2-143

(74) 代理人 100078282

弁理士 山本 秀策

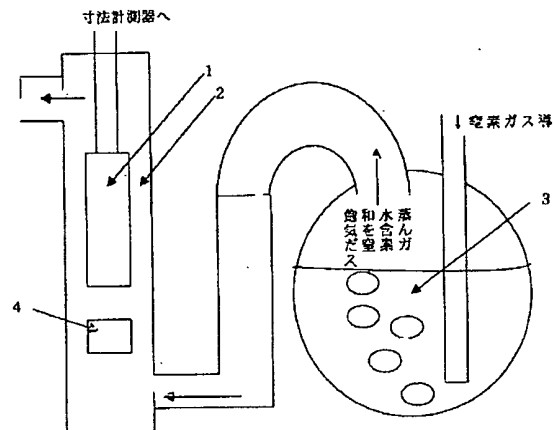
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリイミドフィルムおよびその製造方法ならびにそれを使用した積層体および多層プリント配線板

(57) 【要約】

【課題】 ポリイミドフィルムが湿度の影響を受けて寸法が変化することはフレキシブルプリント配線板用ベースフィルムなどのプリント配線板用材料として、配線パターンの高密度化を進めていく上で大きな問題であった。

【解決手段】 吸湿膨張係数の小さいポリイミドフィルムを新規に開発した。このポリイミドフィルムを用いることによりプリント配線板の寸法変化を小さくし、配線パターンの高密度化、信頼性の向上が可能になる。具体的には、一般式(化1)で示される芳香族テトラカルボン酸二無水物類を含む酸二無水成分と、一般式(化2)で示される芳香族ジアミン類を含むジアミン成分とを反応させて得られる芳香族ポリイミド酸をイミド化して得られるポリイミドを含み、かつ、吸収膨張係数が7ppm以下である、ポリイミドフィルムが提供される。

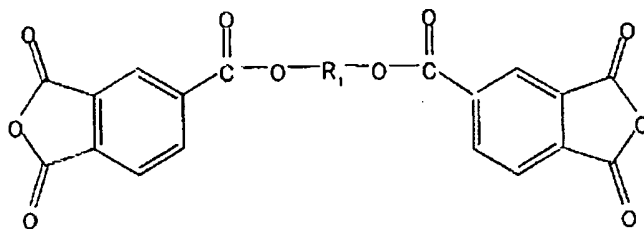


【特許請求の範囲】

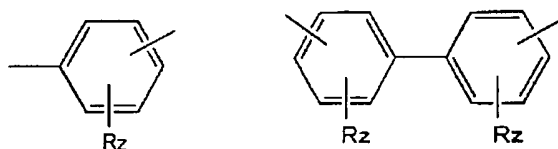
【請求項1】 一般式(化1)で示される芳香族テトラカルボン酸二無水物類を含む酸二無水成分と、一般式(化2)で示される芳香族ジアミン類を含むジアミン成

分とを反応させて得られる芳香族ポリアミド酸をイミド化して得られるポリイミドを含み、かつ、吸収膨張係数が7ppm以下である、ポリイミドフィルム。

【化1】



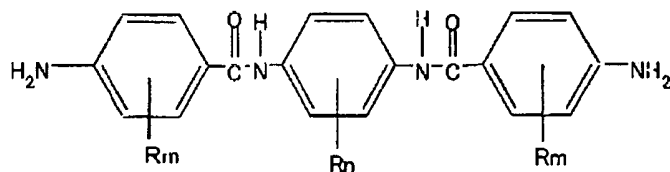
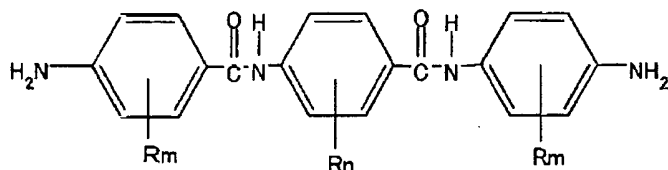
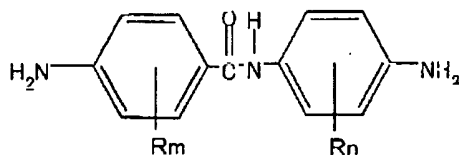
ただしR1は



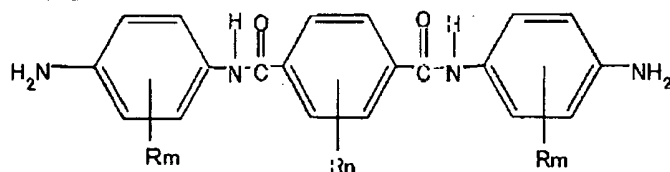
または

(Rzは、H、CH₃、ClおよびBrからなる群より選択される少なくとも1種を表す)

【化2】



または

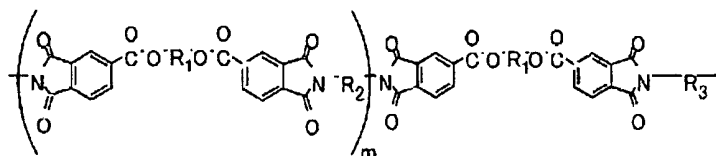


Rm, Rnは、独立して、H、CH₃、ClおよびBrからなる群より選択される少なくとも1種を表す。

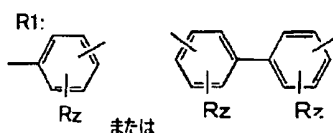
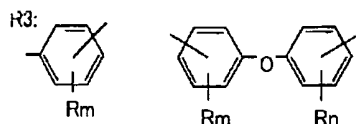
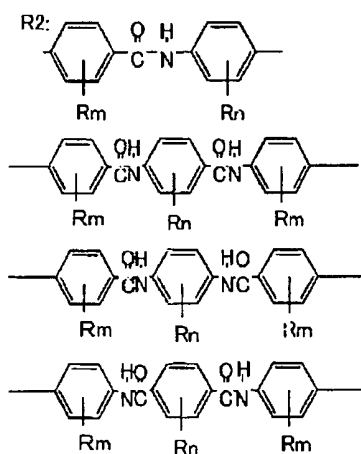
造を有するポリイミドを含む、ポリイミドフィルム。

【請求項2】 一般式(化3)で示されるポリイミド構

【化3】



ここで、mは正の整数を表す

(ここで、R2は、H、CH₃、ClおよびBrからなる群より選択される少なくとも1種を表す)Rm、Rnは、独立して、H、CH₃、ClおよびBrからなる群より選択される少なくとも1種を表す。

【請求項3】 吸収膨張係数が7ppm以下である、請求項2に記載のポリイミドフィルム。

【請求項4】 請求項1～2のいずれか1項に記載のポリイミドフィルム表面に、Al、Si、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Sn、Sb、Pb、BiおよびPdからなる群から選ばれる元素を含有するポリイミドフィルムの製造方法であって、

(1) (a) 前記ポリアミド酸から前記ポリイミドへのイミド化の過程で生じる、部分的にイミド化または部分的に乾燥したポリアミド酸フィルムを、Al、Si、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Sn、Sb、Pb、BiおよびPdからなる群より選択される少なくとも1種類の元素を含む化合物の溶液に浸漬する工程、または (b) 該ポリアミド酸フィルムに該溶液を塗布する工程；および (2) 該ポリアミド酸フィルムを乾燥し、かつイミド化する工程、を包含する、方

法。

【請求項5】 請求項1～3のいずれか1項に記載のポリイミドフィルムの片面または両面に導体層を形成した積層体。

【請求項6】 請求項1～3のいずれか1項に記載のポリイミドフィルムの一方の面に導体層を形成し、他方の面に接着剤層を形成した積層体。

【請求項7】 請求項6に記載の積層体を含む、多層プリント配線板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ポリイミドフィルムに関する。さらに詳しくは、温度および湿度の変化による寸法変化が小さく、かつ接着強度の耐熱耐湿性の高いポリイミドフィルムおよびそのポリイミドフィルムを用いた導体層の積層体、およびその積層体を用いた多層

プリント配線板に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリイミドフィルムは高い耐熱性、耐薬品性、電気絶縁性を持つことから、従来からフレキシブルプリント配線板のベースフィルムおよび電線被覆材料などとして幅広く利用されている。しかし、従来のポリイミドは、イミド基の高い分極に由来して吸水率が高く、水分の影響を受けやすいという欠点がある。特に、水分の影響を受けて寸法が変化することは、フレキシブルプリント配線板用ベースフィルムなどのプリント配線板用材料として、配線パターン的高密度化を進めていく上で大きな問題であった。

【0003】このように、フレキシブルプリント配線板などのプリント配線板のようなポリイミドフィルムと導体とを積層する用途において、一般に導体層には金属層が用いられる。金属層は湿度による寸法変化は0と見な

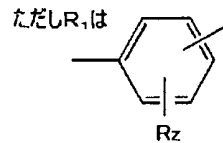
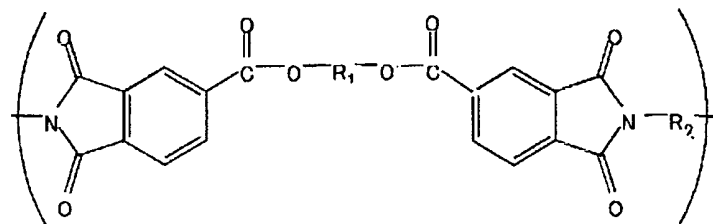
してよく、従って、ポリイミドフィルムについてもその吸湿膨張係数（相対湿度1%あたりの寸法変化率、本明細書においてCHEともいう）は小さいほど良い。

【0004】しかし、現在入手可能なポリイミドフィルムにおいては吸湿膨張係数の実測値は最小でも7ppmである。

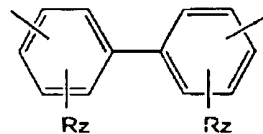
【0005】さらに電気通信機器のさらなる小型化の傾向の中でプリント配線板材料においてもさらなる薄型化が要求されている。ポリイミドフィルムの薄型化に際してはその取り扱い性、強度を確保する為にフィルムの高弾性化が検討されており、特開平11-236448などに一般式(化4)で示される弾性率が10GPa以上のポリイミドフィルムが開示されている。

【0006】

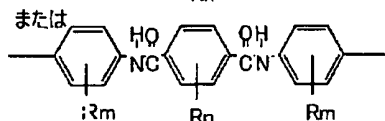
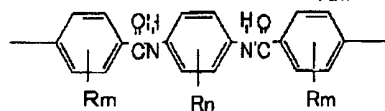
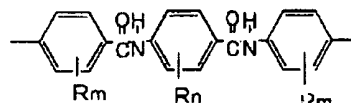
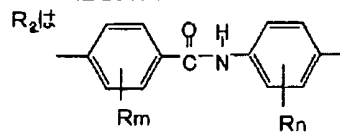
【化4】



または



(R₂は、H、CH₃、ClおよびBrからなる群より選択される少なくとも1種を表す)



R_mおよびR_nは、独立して、H、CH₃、ClおよびBrからなる群より選択される少なくとも1種を表す。

しかし、これらの技術では、得られるポリイミドフィルムが脆く、例えば引張り伸び率が2%程度であり、工業的に安定して製造できないという問題点があった。この問題を解決するために、ポリイミドフィルムに酸化防止

剤または可塑剤を添加する方法が知られているが、この方法によるとこれらの添加剤がフィルムに残留し、フィルムの高湿高温耐性を低下させるという問題がある。

【0007】また、これらのポリイミドフィルムはプリ

ント配線板材料として導体層との十分な接着強度を発現できなかった。特に、近年これらの接着強度について、耐熱性および耐熱耐湿性が求められている状況で、ポリイミドフィルムの湿度に対する寸法安定性、高弾性率および接着強度についての耐熱性、ならびに耐熱耐湿性をすべて満たすことはこれまでに実現していない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、ポリイミドフィルムが有する上記の課題を解決し、吸湿膨張係数が小さく、弾性率が高く、伸び率が大きく、かつ接着性の高いポリイミドフィルム、およびそのポリイミドフィルム、導体層および接着剤層を積層した積層体、その積層体を用いた寸法安定性の良い多層プリント配線板を提供することを目的とする。

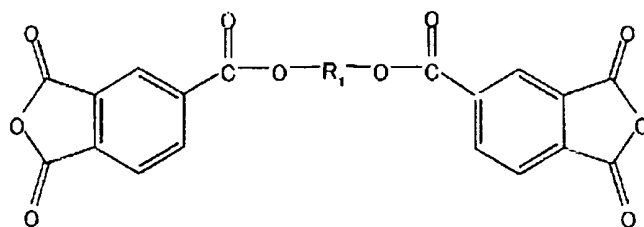
【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は以下を提供する。

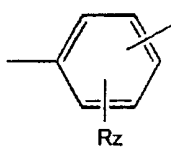
【0010】1つの局面において、本発明は、一般式(化5)で示される芳香族テトラカルボン酸二無水物類を含む酸二無水成分と、一般式(化6)で示される芳香族ジアミン類を含むジアミン成分とを反応させて得られる芳香族ポリアミド酸をイミド化して得られるポリイミドを含み、かつ、吸収膨張係数が7ppm以下である、ポリイミドフィルムに関する。ここで上記吸湿膨張係数は、好ましくは5ppm以下、より好ましくは2ppm以下であり得る。

【0011】

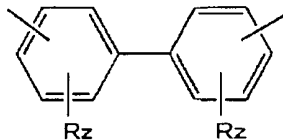
【化5】



ただしR1は



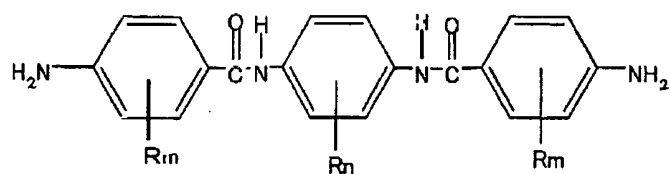
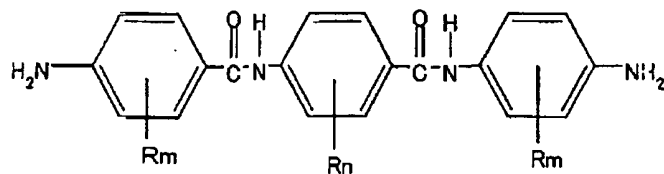
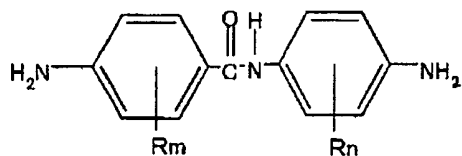
または



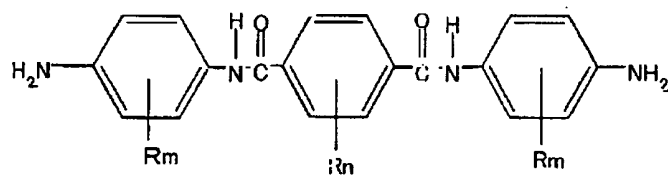
(R2は、H、CH₃、ClおよびBrからなる群より選択される少なくとも1種を表す)

【0012】

【化6】



または



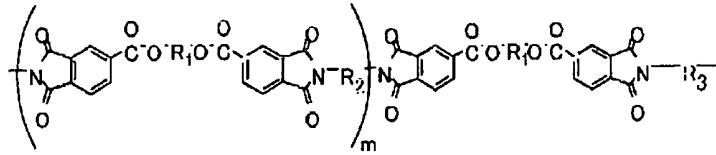
Rm, Rn は、独立して、H、CH₃、Cl および Br からなる群より選択される少なくとも 1 種を表す。

【0013】別の局面において、本発明は、一般式(化7)で示されるポリイミド構造を有するポリイミドを含む、ポリイミドフィルムに関する。本発明のポリイミド

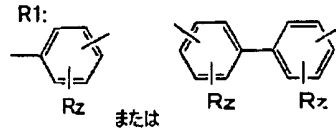
フィルムは、化7に示されるように各モノマーが規則正しく並んだ配列を有し得る。

【0014】

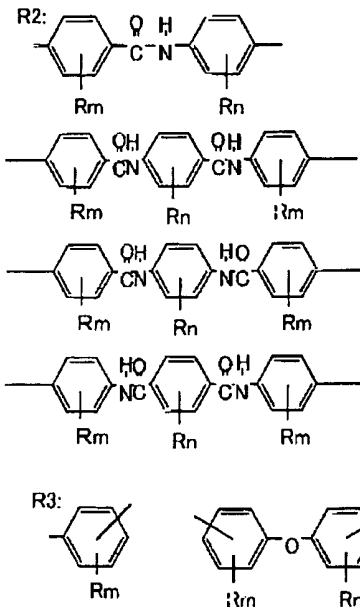
【化7】



ここで、 m は正の整数を表す



(ここで、 R_2 は、H、 CH_3 、ClおよびBrからなる群より選択される少なくとも1種を表す)



R_m 、 R_n は、独立して、H、 CH_3 、ClおよびBrからなる群より選択される少なくとも1種を表す。

1つの実施形態において、上記ポリイミドフィルムは、吸収膨張係数が7ppm以下であり得る。好ましくは、その吸収膨張係数は、5ppm以下であり、より好ましくは、2ppm以下であり得る。

【0015】別の局面において、本発明は、本発明のポリイミドフィルム表面に、Al、Si、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Sn、Sb、Pb、BiおよびPdからなる群から選ばれる元素を含有するポリイミドフィルムの製造方法を提供する。この方法は、(1)(a)前記ポリアミド酸から前記ポリイミドへのイミド化の過程で生じる、部分的にイミド化または部分的に乾燥したポリアミド酸フィルムを、Al、Si、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Sn、Sb、Pb、BiおよびPdからなる群より選択される少なくとも1種類の元素を含む化合物の溶液に浸漬する工程、または(b)該ポリアミド酸フィルムに該溶液を塗布する工程；および(2)該ポリアミド酸フィルムを乾燥し、かつイミド化する工程、を包含し得る。

る。

【0016】別の局面において、本発明は、本発明のポリイミドフィルムの片面または両面に導体層を形成した積層体を提供する。

【0017】さらなる局面において、本発明は、本発明のポリイミドフィルムの一方の面に導体層を形成し、他方の面に接着剤層を形成した積層体に関する。

【0018】なおさらなる局面において、本発明は、本発明の積層体を含む、多層プリント配線板を提供する。

【0019】本発明のポリイミドフィルムまたは積層体を用いれば、従来実現していなかった、寸法安定性の良い、配線の高密度化に適した多層プリント配線板を得ることができる。

【0020】

【発明の実施の形態】本発明の実施の形態について説明する。

【0021】本発明のポリイミドフィルムは、公知の製造方法を組み合わせて製造することが可能である。以下

は、本発明のポリイミドフィルムを製造する方法の例示である。したがって、本発明は、以下の例示の製造方法によっては限定何ら限定されることはない。

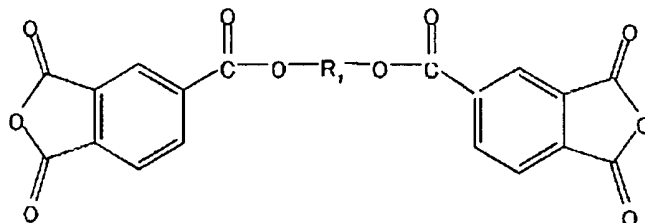
【0022】1つの実施形態において、本発明のポリイミドフィルムは、1種または2種以上のテトラカルボン酸二無水物成分と1種または2種以上のジアミン成分とを実質的に等モル使用し、有機極性溶媒中で重合して得られたポリアミド酸重合体溶液をガラス板またはステンレスベルトなどの支持体上に流延塗布し、自己支持性を持つ程度に部分的にイミド化または部分的に乾燥したポ

リアミド酸フィルム（本明細書において以下「ゲルフィルム」という）を支持体より引き剥がし、端部をピン、クリップなどの方法で固定してさらに加熱してポリアミド酸を完全にイミド化することを得られる。

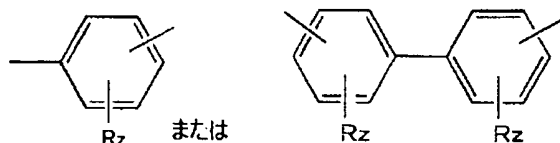
【0023】ポリアミド酸重合体の製造に用いられるテトラカルボン酸二無水物成分は、少なくとも1種の下記一般式（化8）で示される芳香族テトラカルボン酸二無水物を含む。

【0024】

【化8】



ただしR₁は



(R₂は、H、CH₃、Clおよび3rからなる群より選択される少なくとも1種を表す)

使用目的に合わせてポリイミドフィルム特性を調整するために、公知の他のテトラカルボン酸二無水物類を使用することができる。具体的には、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-オキシジフタル酸無水物、3, 3', 4, 4'-ジメチルジフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-テトラフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-フランテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルプロパン二無水物、4, 4'-ヘキサフルオロイソプロピリデンジフタル酸無水物、3, 3',

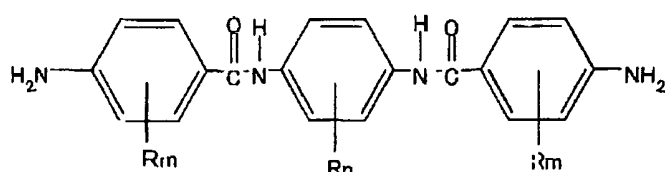
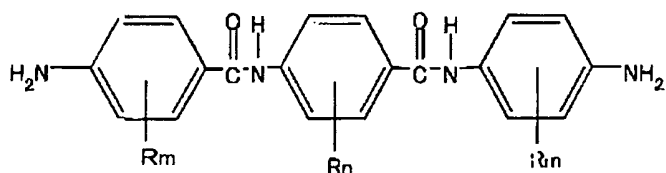
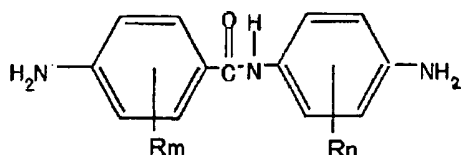
4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、p-フェレンジフタル酸無水物などの芳香族テトラカルボン酸二無水物などが例示される。

【0025】本発明のポリイミドフィルムを得るためには、p-フェニレンビス(トリメリット酸モノエステル無水物)（本明細書において以下、TMHQという）とピロメリット酸二無水物（本明細書において以下、PMDAという）を任意の割合で混合したものが好ましく、TMHQを単独で用いることがより好ましい。

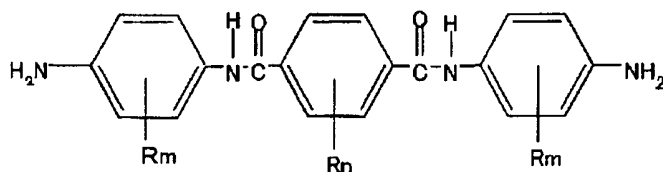
【0026】一方、ポリアミド酸重合体の製造に用いられる代表的なジアミン成分は、少なくとも1種の下記一般式（化9）で示される芳香族ジアミンを含む。

【0027】

【化9】



または



Rm および Rn は、独立して、H、CH₃、Cl および Br からなる群より選択される少なくとも 1 種を表す。

使用目的に合わせてポリイミドフィルム特性を調整するために、公知の他のジアミン類を使用することができる。具体的には、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、2, 2'-ビス(4-アミノフェノキシフェニル)プロパン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)スルホン、ビス(4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)スルホン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、2, 2'-ビス(4-アミノフェノキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、9, 9'-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、ビスアミノフェノキシケトン、4, 4'-(1, 4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン))ビスアニリン、4, 4'-(1, 3-フェニレンビス(1-メチルエチリデン))ビスアニリン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノベンズアニリド、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノビフェニルなど

の芳香族ジアミン、あるいはその他の脂肪族ジアミンが例示される。

【0028】本発明のポリイミドフィルムを得るためには、4, 4'-ジアミノベンズアニリド（以下、DABAという）と4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル（以下、ODAという）を任意の割合で混合したものが好ましく、4, 4'-ジアミノベンズアニリドと4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルをモル比で9:1から5:5の割合で混合したものがより好ましい。

【0029】ここに記載したテトラカルボン酸二無水物成分およびジアミン成分の組み合わせは、本発明のポリイミドフィルムを得るための一具体例を示すものであり、これらの組み合わせに限らず、用いるテトラカルボン酸二無水物成分およびジアミン成分の組み合わせおよび/または使用比率を変えて、ポリイミドフィルムの特性を調整することが可能である。

【0030】ポリアミド酸共重合体の生成反応に使用される有機極性溶媒としては、例えば、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシドなどのスルホキシド系溶媒、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミドなどのホルムアミド系溶媒、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジエチルアセトアミドなど

のアセトアミド系溶媒、N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドンなどのピロリドン系溶媒、フェノール、o-, m-, またはp-クレゾール、キシレノール、ハロゲン化フェノール、カテコールなどのフェノール系溶媒、あるいはヘキサメチルホスホルアミド、γ-ブチロラクトンなどをあげることができ、これらを単独またはこれら相互の混合物として用いるのが望ましいが、キシレン、トルエンのような芳香族炭化水素をさらに混合させて使用することも可能である。

【0031】これらの原料を用いてポリアミド酸重合体溶液を作製するには公知の方法の組合せが適用できる。具体的には、溶媒にジアミン成分を溶解した後テトラカルボン酸二無水物成分を徐々に添加する方法、ジアミン成分およびテトラカルボン酸二無水物成分を同時に溶媒に溶解する方法、ジアミン成分およびテトラカルボン酸

二無水物成分とを交互に溶解する方法などが例示される。

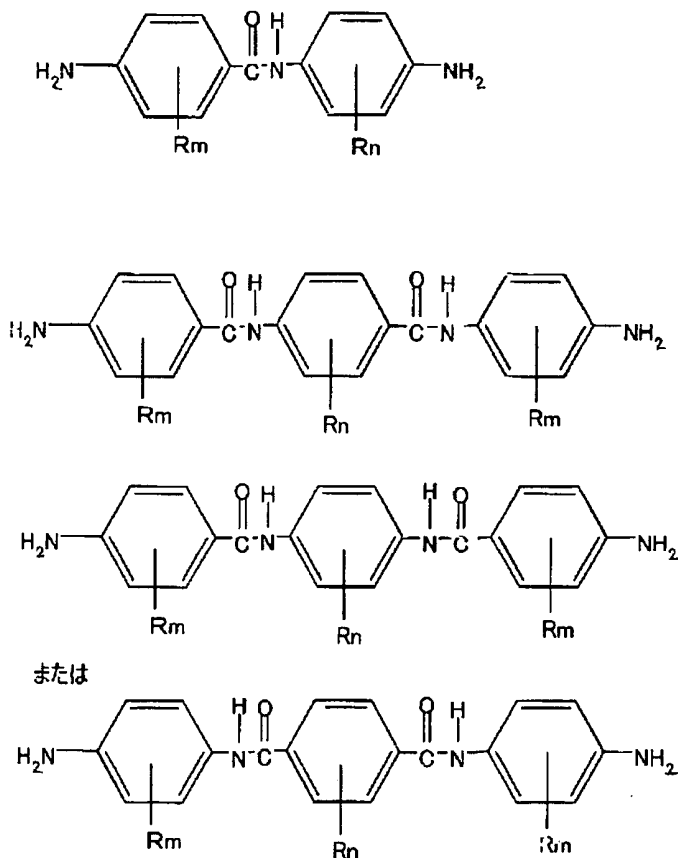
【0032】3種類以上のモノマー原料を用いてポリアミド酸重合体溶液を共重合する場合には、各原料の添加順序をコントロールして高分子内の分子の配列を制御することが可能であり、ランダム共重合、ブロック共重合、パーシャルブロック共重合、シーケンシャル共重合などの方法が提案されている。

【0033】本発明においては以下(1)から(3)の手順を経るいわゆるシーケンシャル共重合法が好ましい。

【0034】(1)ポリアミド酸重合溶媒に一般式(化10)で示されるジアミン化合物を溶解する。

【0035】

【化10】



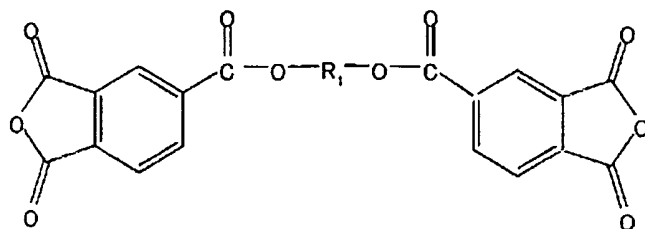
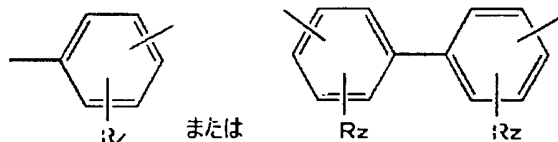
R_m および R_n は、独立して、H、CH₃、Cl および Br からなる群より選択される少なくとも1種を表す。

(2) 溶解したジアミン化合物のモル量の1.1倍以上の、一般式(化11)で示されるテトラカルボン酸二無水物を添加し、溶解し、そしてジアミン成分とテトラカ

ルボン酸成分とを反応させる。

【0036】

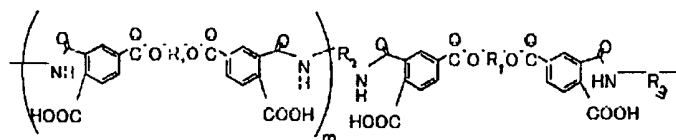
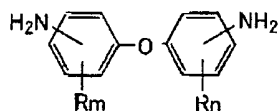
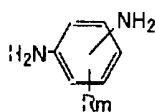
【化11】

ただしR₁は(R₂は、H、CH₃、ClおよびBrからなる群より選択される少なくとも1種を表す)

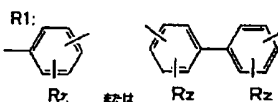
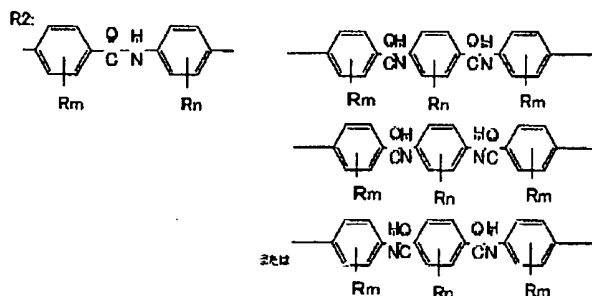
(3) (1)で溶解したジアミン成分と異なると一般式(化12)で示されるジアミン化合物を添加し、テトラカルボン酸成分がおよそ等モル量になるように調整して高分子量のポリアミド酸溶液を得る。

【0037】

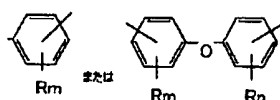
【化12】



mは正の整数を表す。

(R₂は、H、CH₃、ClおよびBrからなる群より選択される少なくとも1種を表す)

R3:

R_mおよびR_nは、独立して、H、CH₃、ClおよびR_mおよびR_nは、独立して、H、CH₃、ClおよびBrからなる群より選択される少なくとも1種を表す。

【0038】この重合方法によって得られるポリアミド酸の構造式は、一般式(化13)となる。

【0039】

【化13】

Brからなる群より選択される少なくとも1種を表す。

【0040】この構造が、得られるポリイミドフィルムのCHEを小さくし、引張り伸び率を向上させるのに有効である。

【0041】本発明のポリイミドフィルムの前駆体であるポリアミド酸の平均分子量は、任意の分子量であり得るが、10,000～1,000,000であることが望ましい。平均分子量が10,000未満ではできあがったフィルムが脆くなる場合があり得る。他方、1,000,000を超えるとポリイミド前駆体であるポリアミド酸ワニスの粘度が高くなりすぎ、取扱いが難しくなるおそれがある。

【0042】また、ポリアミド酸重合体溶液の重合においては重合前、重合中および／または重合後の任意の段階でポリアミド酸重合体溶液内の異物または高分子量物などを除去する目的でろ過などの工程を加えることも可能である。

【0043】さらに、重合工程に要する時間を短縮するために、重合工程を、重合度の低いいわゆるプレポリマーを得る第1の重合工程と、より重合度を上げて高分子のポリアミド酸重合体溶液を得る第2の重合工程とに分けることも可能である。

【0044】特に第1の重合工程後のプレポリマー段階でろ過などの工程を経た後に第2の重合工程を行うことは、重合効率およびろ過効率の点から好ましい。

【0045】また、このポリアミド酸重合体は、前記の有機極性溶媒中に5～40重量%、好ましくは10～30重量%溶解されていると、取扱いの面から望ましい。

【0046】上記の方法で得られたポリアミド酸重合体溶液をポリイミドフィルムに成形する方法については公知の方法が適用可能である。すなわち、ポリアミド酸重合体溶液をガラス、ステンレスなどの支持体上に流延、塗布し、自己支持性を持つ程度に部分的にイミド化または部分的に乾燥したポリアミド酸フィルム（以下ゲルフィルムという）を支持体より引き剥がし、端部をピン、クリップなどの手段で固定してさらに加熱してポリアミド酸を完全にイミド化すること得られる。この際、ポリアミド酸を流延塗布する前にポリアミド酸のイミド化反応を促進する脱水剤および触媒と溶媒とを混合した硬化剤（本明細書において以下「ケミカルキュア剤」という）を、ポリアミド酸溶液に添加し、混合、攪拌するいわゆるケミカルキュア法、熱的にイミド化する熱キュア法、両者を併用する方法などが適用できる。

【0047】フィルムの生産性および得られるフィルムの物性などの観点からケミカルキュア法、あるいはケミカルキュア法と熱キュア法との併用が好ましい。

【0048】また、上記方法で得られるポリイミドフィルムは公知の表面処理および後処理を適用することができる。具体的には、エンボス処理、サンドブラスト処理、コロナ放電処理、プラズマ放電処理、電子線照射処理、

UV処理、加熱処理、火炎処理、溶剤洗浄処理、プライマー処理、ケミカルエッチング処理などを適用することができる。また、ゲルフィルムに対してこれらを単独あるいは複数の処理を組み合わせて処理を施した後にポリイミドフィルムを得ることも可能である。特に、部分的にイミド化または部分的に乾燥したポリアミド酸フィルム（ゲルフィルム）を、Al、Si、Ti、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、Sn、Sb、Pb、BiおよびPdからなる群から選ばれる少なくとも1種類の元素を含む化合物の溶液に浸漬あるいは該ゲルフィルムに上記溶液を塗布した後にポリアミド酸を完全に乾燥しかつイミド化する方法が接着性の向上に有効である。

【0049】ゲルフィルムは乾燥の途中段階にあり、溶剤を含んでいる。この溶剤含有量（揮発成分含量）は、式1から算出される。

$$\text{【0050】} (A-B) \times 100 / B \cdots \text{式1}$$

式1中、A、Bは、以下のものを表す。Aは、ゲルフィルムの重量

Bは、ゲルフィルムを450℃で20分間加熱した後の重量。

【0051】揮発成分含量は、5～300重量%の範囲、好ましくは、5～100重量%の範囲、より好ましくは5～50重量%の範囲である。

【0052】また、ゲルフィルムは、ポリアミド酸からポリイミドへの反応の途中段階にあり、その反応の進行度合を示すイミド化率は、赤外線吸光分析法を用いて、式2から算出される。

$$\text{【0053】}$$

$$(C/D) \times 100 / (E/F) \cdots \text{式2}$$

式2中、C、D、E、Fは以下のものを表す。

C：ゲルフィルムの1370cm⁻¹の吸収ピーク高さ

D：ゲルフィルムの1500cm⁻¹の吸収ピーク高さ

E：ポリイミドフィルムの1370cm⁻¹の吸収ピーク高さ

F：ポリイミドフィルムの1500cm⁻¹の吸収ピーク高さ。

【0054】イミド化率は50%以上の範囲、好ましくは70%以上、より好ましくは80%以上、最も好ましくは85%以上の範囲が好適である。

【0055】Al、Si、Ti、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、Sn、Sb、Pb、BiおよびPdからなる群より選択される少なくとも1種類の元素を含む化合物としては、上記元素を含む有機または無機化合物の形のものが好ましく用いられる。

【0056】具体的には、無機化合物としては、例えば、ハロゲン化物（例えば、塩化物、臭化物など）、酸化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、亜硝酸塩、リン酸塩、硫酸塩、珪酸塩、ホウ酸塩、縮合リン酸塩などが挙げられる。

【0057】また、有機化合物としては、例えば、アル

コキシド、アシレート、キレート、ジアミン、ジホスフィンなどの中性分子、アセチルアセトナートイオン、カルボン酸イオン、ジチオカルバミン酸イオンなどを有する有機化合物、およびポリフィリンなどの環状配位子などが挙げられる。

【0058】上記元素の中で、好ましい元素は、SiおよびTiである。これらの元素を含む化合物は、通常、アルコキシド、アシレート、キレート、あるいは金属塩の形で与えられる。

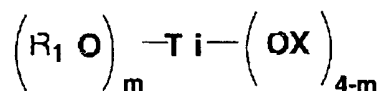
【0059】珪素化合物としては、N-β（アミノエチル）γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-β（アミノエチル）γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-フェニル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシランなどのアミノシラン系の化合物、β-（3，4エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、γ-グリシド

キシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシランなどのエポキシシラン系の化合物が挙げられる。

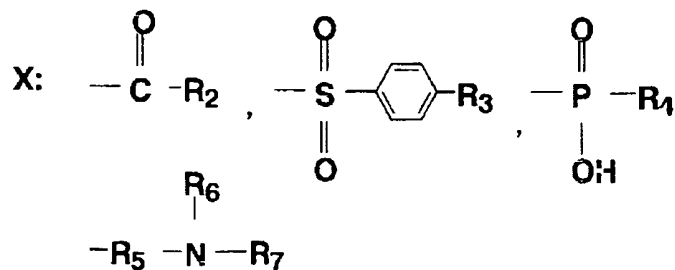
【0060】チタン化合物は一般式（化14）で示されるものが好ましく、具体的にはトリ-n-ブトキシチタンモノステアレート、ジイソプロポキシチタンビス（トリエタノールアミネート）、ブチルチタネートダイマー、テトラノルマルブチルチタネート、テトラ（2-エチルヘキシル）チタネート、チタンオクチレングリコレートなどが例示される他、ジヒドロキシビス（アンモニウムラクテート）チタニウム、ジヒドロキシチタンビスラクテートなども使用可能である。最も好ましいのは、トリ-n-ブトキシチタンモノステアレートあるいはジヒドロキシチタンビスラクテートである。

【0061】

【化14】



ただし m は0～4の整数であり

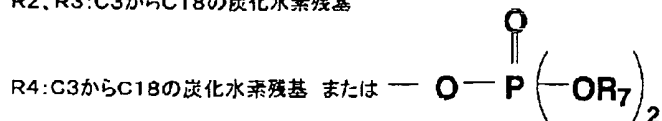


C8からC18の炭化水素残基

または、C3からC18のカルボン酸及びそのアンモニウム塩の残基

R1: -H、またはC3からC18の炭化水素残基

R2, R3: C3からC18の炭化水素残基



R5およびR6: 独立に、C3からC18の炭化水素残基

R7: C2からC18の炭化水素残基

上記溶液に使用される溶媒は、上記化合物を溶解するものであれば良い。例示すると、水、トルエン、テトラヒドロフラン、2-プロパノール、1-ブタノール、酢酸エチル、N，N-ジメチルフォルムアミド、アセチルアセトンなどが使用可能である。これらの溶剤を2種類以上混合して使用しても良い。本発明において、N，N-

ジメチルフォルムアミド、1-ブタノール、2-プロパノールおよび水が特に好ましく用いられ得る。

【0062】溶液の濃度は、好ましくは0.01%～10%、さらに好ましくは0.1%～5%が好適である。従って、溶液中の上記元素の濃度は、1ppmから100,000ppmが好ましく、10ppm～50,000

0 ppmがより好ましい。

【0063】好ましくは、ゲルフィルムに上記溶液を塗布または浸漬した後、表面の余分な液滴を除去する工程を加える。フィルム表面にムラのない外観の優れたポリイミドフィルムを得ることができることからである。液滴の除去のためには、ニップロール、エアナイフ、ドクターブレードなどの公知の手段が利用可能であり、フィルムの外観、液切り性、作業性などの観点より、ニップロールが好ましく用いられ得る。

【0064】また、ポリイミドフィルムを製造する任意の段階で各種の有機添加剤、無機のフィラー類、あるいは各種の強化材を添加し、複合化されたポリイミドフィルムとすることも可能である。

【0065】本発明におけるポリイミドフィルムは、厚みの制限は特に無いが、 $5\mu\text{m}$ ～ $225\mu\text{m}$ が好ましく、 10 ～ $125\mu\text{m}$ がより好ましい。

【0066】特に多層プリント配線板用途としてはポリイミドフィルムの厚みは、通常 10 ～ $75\mu\text{m}$ 、好ましくは 10 ～ $50\mu\text{m}$ であり、引張り弾性率は 4GPa 以上、好ましくは 6GPa 以上、より好ましくは 10GPa 以上であり、線膨張係数は 17ppm 以下、好ましくは 12ppm 以下、より好ましくは 10ppm 以下であり、吸水率は 2% 以下、好ましくは 1.5% 以下、より好ましくは 1% 以下であるものが好適である。

【0067】本発明のポリイミドフィルムは、他の用途に使用する場合でも上記厚み、引張り弾性率、線膨張係数、吸湿膨張係数などを有することが好ましい。

【0068】次に上記ポリイミドフィルムの片面ないしは両面に導体層を形成した積層体について説明する。

【0069】導体層の形成については、公知の方法を適用できる。すなわち、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、無電解メッキ法、ダイレクトプレーティング法などよりポリイミドフィルムに直接導体層形成ことができる。また、これらの方法でポリイミドフィルム上に薄膜の導体層を形成する方法と電気メッキなどの方法とを組み合わせることもできる。あるいは接着剤を用いて上記ポリイミドフィルムおよび金属箔を接着積層することもできる。

【0070】導体層の厚みは任意の値を選択することができるが、高密度配線を可能にするためには導体層厚みは薄いほうが良い。一方で薄すぎると回路の導通信頼性が損なわれるため導体層厚みは 1 ～ $35\mu\text{m}$ が好ましく、 3 ～ $18\mu\text{m}$ がより好ましい。

【0071】これらの積層体に用いる導体層の材料としては、銅あるいは銅合金が好適である。

【0072】上記、積層体に用いる接着剤について説明する。この接着剤は、特に種類を制限されるものでなく、公知の多くの樹脂を適用でき、大きくは(A)熱可塑性樹脂を用いた熱融着性の接着剤、および(B)熱硬化樹脂の硬化反応を利用した硬化型の接着剤に分けるこ

とができる。これらについて以下に説明する。

【0073】(A)接着剤に熱融着性を与える熱可塑性樹脂としては、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリケトン系樹脂、ポリスルホン系樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、フッ素樹脂、ポリアリレート樹脂、液晶ポリマー樹脂などが挙げられ、これらの1種または2種以上を適宜組合わせて本発明の積層体の接着層として用いることができる。中でも優れた耐熱性、電気信頼性などの観点より熱可塑性ポリイミド樹脂を用いることが好ましい。

【0074】ここで熱可塑性ポリイミド樹脂の製造方法について説明する。ポリイミド樹脂はその前駆体であるポリアミド酸重合体溶液から得られるが、このポリアミド酸重合体溶液は、前述のごとき公知の方法で製造することができる。すなわち、テトラカルボン酸二無水物成分およびジアミン成分を実質等モル使用し、有機極性溶媒中で重合して得られる。この熱可塑性ポリイミド樹脂に用いられる酸二無水物は、酸二無水物であれば特に限定されない。酸二無水物成分の例としては、ブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 3-ジメチル-1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、3, 5, 6-トリカルボキシノルボナン-2-酢酸二無水物、2, 3, 4, 5-テトラヒドロフランテトラカルボン酸二無水物、5-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフル) -3-メチル-3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸二無水物、ビスクロ[2, 2, 2]-オクト-7-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物などの脂肪族または脂環式テトラカルボン酸二無水物；ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-オキシフタル酸無水物、3, 3', 4, 4'-ジメチルジフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-テトラフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-フランテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルフィド二無水物、4, 4'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルホン二無水物、4, 4'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルプロパン二無水物、4, 4'-ヘキサフルオロイソプロピリジンフタル酸無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ビフ

フェニルテトラカルボン酸二無水物、ビス(フタル酸)フェニルホスフィンオキサイド二無水物、p-フェニレンビス(トリフェニルフタル酸)二無水物、m-フェニレンビス(トリフェニルフタル酸)二無水物、ビス(トリフェニルフタル酸)-4, 4'-ジフェニルエーテル二無水物、ビス(トリフェニルフタル酸)-4, 4'-ジフェニルメタン二無水物などの芳香族テトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジベンゾエート-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物、p-フェニレンビス(トリメリット酸モノエステル無水物)、4, 4'-ビフェニレンビス(トリメリット酸モノエステル無水物)、1, 4-ナフタレンビス(トリメリット酸モノエステル無水物)、1, 2-エチレンビス(トリメリット酸モノエステル無水物)、1, 3-トリメチレンビス(トリメリット酸モノエステル無水物)、1, 4-テトラメチレンビス(トリメリット酸モノエステル無水物)、1, 5-ペンタメチレンビス(トリメリット酸モノエステル無水物)、1, 6-ヘキサメチレンビス(トリメリット酸モノエステル無水物)、などが好ましく、これらの1種を、または2種以上を組み合わせて酸二無水物成分の一部または全部として用いることができる。

【0075】優れた熱融着性の発現のためには、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジベンゾエート-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物、1, 2-エチレンビス(トリメリット酸モノエステル無水物)、4, 4'-ヘキサフルオロイソプロピリデンジフタル酸無水物、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-オキシジフタル酸無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物を用いるのが好ましい。

【0076】また、ジアミン成分としては4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、2, 2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2'-ビス[3-(3-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)スルホン、ビス(4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)スルホン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、2, 2'-ビス(4-アミノフェノキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、9, 9'-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、ビスアミノフェノキシケトン、4, 4'-(1, 4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン))ビスアニリン、4, 4'-(1, 3-フェニレンビス(1-メチルエチリデン))ビスアニリン、3, 3'-ジメチルベンジジン、3, 3'-ジヒ

ドロキシベンジジンなどを挙げることができ、これらを単独で、または2種以上を組合わせて用いることができる。

【0077】本発明の積層体に用いる熱可塑性ポリイミド樹脂の材料としては、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、3, 3'-ジヒドロキシベンジジン、ビス(4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)スルホンをそれぞれ単独または任意の割合で混合して用いることが好ましい。

【0078】ポリアミド酸重合体溶液を得る反応の代表的な手順として、1種以上のジアミン成分を有機極性溶剤に溶解または拡散させ、その後1種以上の酸二無水物成分を添加しポリアミド酸溶液を得る方法が挙げられる。各モノマーの添加順序は特に限定されず、酸二無水物成分を有機極性溶媒に先に加えておき、ジアミン成分を添加し、ポリアミド酸重合体の溶液としても良いし、ジアミン成分を有機極性溶媒中に先に適量加えて、次に過剰の酸二無水物成分を加え、過剰量に相当するジアミン成分を加えて、ポリアミド酸重合体の溶液としても良い。この他にも、当業者に公知の様々な添加方法がある。なお、ここでいう「溶解」とは、溶媒が溶質を完全に溶解する場合の他に、溶質が溶媒中に均一に分散または拡散されて実質的に溶解しているのと同様の状態になる場合を含む。

【0079】ポリアミド酸溶液の生成反応に用いられる有機極性溶媒としては、例えば、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシドなどのスルホキシド系溶媒、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミドなどのホルムアミド系溶媒、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジエチルアセトアミドなどのアセトアミド系溶媒、N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドンなどのピロリドン系溶媒、フェノール、o-, m-, またはp-クレゾール、キシレノール、ハロゲン化フェノール、カテコールなどのフェノール系溶媒、あるいはヘキサメチルホスホルアミド、γ-ブチロラクトンなどを挙げることができる。さらに必要に応じて、これらの有機極性溶媒と、キシレン、トルエンのような芳香族炭化水素とを組合わせて用いることもできる。

【0080】次に、ポリアミド酸をイミド化する方法について説明する。

【0081】ポリアミド酸のイミド化反応はポリアミド酸の脱水閉環反応であり、反応によって水を生成する。この生成した水は、ポリアミド酸を容易に加水分解し分子量の低下を引き起こす。この水を除去しながらイミド化する方法として、通常1)トルエン・キシレンなどの共沸溶媒を加え共沸により除去する方法、2)無水酢酸などの脂肪酸二無水物、およびトリエチルアミン、ピリジン、ピコリン、イソキノリンなどの3級アミンを加える化学的イミド化法、3)減圧下で加熱してイミド化

する方法などがある。

【0082】本発明の熱可塑性ポリイミド樹脂のイミド化の方法は、減圧下で加熱してイミド化する方法が好ましい。このイミド化の方法によれば、イミド化によって生成する水を積極的に系外に除去できるので、ポリアミド酸の加水分解を抑えることが可能で高分子量のポリイミドが得られる。またこの方法によれば、原料の酸二無水物中に不純物として存在する片側または両側開環物が再閉環するので、より一層の分子量の向上効果が期待できる。

【0083】減圧下で加熱イミド化する方法の加熱条件は80～400℃が好ましいが、イミド化が効率よく行われ、しかも水が効率よく除かれる100℃以上がより好ましく、さらに好ましくは120℃以上である。最高温度は目的とするポリイミドの熱分解温度以下が好ましく、通常のイミド化の完結温度すなわち250～350℃程度が通常適用される。

【0084】減圧する圧力の条件は、低いほうが好ましいが、具体的には900hPa以下、好ましくは800hPa以下、より好ましくは700hPa以下である。

【0085】また、熱可塑性ポリイミド樹脂を得るための別の方法として、上記の熱的または化学的に脱水閉環する方法において溶媒の蒸発を行わない方法もある。具体的には、熱的イミド化処理または脱水剤による化学的イミド化処理を行って得られるポリイミド樹脂溶液を貧溶媒中に投入して、ポリイミド樹脂を析出させ、未反応モノマーを取り除いて精製、乾燥させ固形のポリイミド樹脂を得る方法である。貧溶媒としては、溶媒とは良好に混合するがポリイミドは溶解しにくい性質を有するものを選択し、例示すると、アセトン、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ベンゼン、メチルセロソルブ、メチルエチルケトンなどが挙げられるがこれに限定されない。これらの方法により熱可塑性ポリイミド樹脂を得ることができ、本発明の積層体の接着層として用いることができる。

【0086】次に(B)熱硬化樹脂の硬化反応を利用した硬化型の接着剤に関して説明する。熱硬化型樹脂としてはビスマレイミド樹脂、ビスアリルナジイミド樹脂、フェノール樹脂、シアナート樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、トリアジン樹脂、ヒドロシリル硬化樹脂、アリル硬化樹脂、不飽和ポリエステル樹脂などを挙げることができ、これらを単独または適宜組み合わせる用いることができる。また、上記熱硬化性樹脂以外に高分子鎖の側鎖または末端にエポキシ基、アリル基、ビニル基、アルコキシシリル基、ヒドロシリル基、水酸基などの反応性基を有する側鎖反応性基型熱硬化性高分子を熱硬化成分として使用することも可能である。

【0087】以下に側鎖反応性基型熱硬化性ポリイミド樹脂について説明する。具体的製法例としては、(1)

既に述べた熱可塑性ポリイミド樹脂に準じた方法で製造され、この際にエポキシ基、ビニル基、アリル基、メタクリル基、アクリル基、アルコキシシリル基、ヒドロシリル基、カルボキシ基、水酸基、シアノ基などの官能基を有するジアミン成分、酸二無水物成分をモノマー成分として用い熱硬化型ポリイミドを得る方法、また、

(2)水酸基、カルボキシ基、芳香族ハロゲン基などを有する溶媒可溶性ポリイミドを既に述べた熱可塑性ポリイミド樹脂の製法に準じて製造した後、エポキシ基、ビニル基、アリル基、メタクリル基、アクリル基、アルコキシシリル基、ヒドロシリル基、カルボキシ基、水酸基、シアノ基などの官能基を化学反応により付与する方法などにより、熱硬化性ポリイミド樹脂を得ることも可能である。

【0088】熱硬化性樹脂に対し、さらに有機過酸化物などのラジカル反応開始剤、反応促進剤、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレートなどの架橋助剤、耐熱性、接着性などの向上のため、必要に応じて、酸二無水物系、アミン系、イミダゾール系などの一般に用いられるエポキシ硬化剤、種々のカップリング剤などを適宜添加することも可能である。

【0089】加熱接着時の接着剤の流れ性を制御する目的で、前記熱可塑性樹脂に熱硬化性樹脂を混合することも可能である。このためには、熱可塑性樹脂100重量部に対して、熱硬化性樹脂を1～10000重量部、好ましくは5～2000重量部加えるのが望ましい。熱硬化性樹脂が多すぎると接着層が脆くなるおそれがあり、逆に少なすぎると接着剤のはみ出しが生じたり、接着性が低下するおそれがある。

【0090】本発明の積層体に用いる接着剤として、熱可塑性ポリイミド樹脂およびエポキシ樹脂を混合したものが接着性、加工性、耐熱性などのバランスがよく好適である。

【0091】また、ポリイミドフィルム的一方の面に導体層を形成し、他方の面に接着剤層を形成した積層体を作製する方法は、ポリイミドフィルムの両面に上記接着剤を塗布し半硬化状態に保持した接着シートの片面に、接着剤が完全に硬化してしまわない条件で金属箔を仮圧着する、ポリイミドフィルムの片面にポリイミドフィルムの片面に蒸着、スパッタリング、無電解メッキ、ダイレクトプレーティングなどの方法であるいは接着剤を用いて金属箔を貼り合わせる方法で導体層を形成した後、他方の面に接着剤を塗布する、などの方法がある。

【0092】また、上記ポリイミドフィルムの片面に導体層を、他方の面に接着剤層を形成した積層体を用い、公知の方法で多層プリント配線板を作製できる。すなわちピンラミネーション法、マスラミネーション法、逐次積層法、ビルドアップ法などの方法が適用できる。

【0093】本発明で用いたポリイミドフィルムのCH Eの測定方法について図を用いて説明する。サンプル1

(測長部長さ8mm、幅2mm)を寸法計測器にセットした計測部2を50℃に保持する。蒸留水槽2をバブリングして通した飽和水蒸気を保持した窒素ガスを計測部2に導入する。蒸留水槽3の温度を制御することでサンプル部分(50℃に保持)での相対湿度をコントロールする。蒸留水槽3を約32℃にした場合、サンプル部の相対湿度は約40%RHの低湿度状態となる。この状態に7時間保持してサンプルを安定させた後、蒸留水槽3を約44℃に昇温し、サンプル部の相対湿度を約80%RHの高湿度状態で12時間保持する。湿度センサー4で相対湿度を実測しつつサンプルの寸法変化を計測し吸湿膨張係数を次式より算出する。

$$【0094】CHE = L / (H2 - H1) / L0$$

但し、L・・・低湿度状態時および高湿度状態時のサンプルの寸法の差

H1・・・低湿度状態時の相対湿度の実測値

H2・・・高湿度状態時の相対湿度の実測値

L0・・・低湿度状態時のサンプルの寸法。

【0095】本発明のポリイミドフィルムは、通常、吸湿膨張係数(CHE)が7ppm以下である。このような優れた吸湿膨張係数は、従来の技術では達成不可能であった格別の効果であるといえる。好ましくは、本発明のポリイミドフィルムは、吸湿膨張係数が、6ppm以下であり、より好ましくは、5ppm以下であり、さらに好ましくは4ppm以下、最も好ましくは2ppm以下である。

【0096】以下に、本発明をより詳細に説明するために実施例を提供する。これら実施例は、例示の目的にのみ使用され、本発明の範囲を限定するとは決して解釈されない。

【0097】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

【0098】本明細書において、以下の略語を使用する。ODAは4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、p-PDAはパラフェニレンジアミン、APBは1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、HABは3,3'-ジヒドロキシベンジジン、DABAは、4,4'-ジアミノベンズアニリド、PMDAはピロメリット酸二無水物、TMHQはp-フェニレンビス(トリメリット酸モノエステル無水物)、ESDAは2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンベンゾエート-3,3',4,4'-テトラカルボン酸二無水物、DMFはN,N-ジメチルホルムアミドを表す。

【0099】(実施例1)セパラブルフラスコにDMFおよびDABA3当量を取り、DABAが完全に溶解するまでよく攪拌する。その後TMHQ4当量を加え30分間攪拌した。その後、ポリアミド酸重合体溶液の粘度上昇に注意しながらODA1当量を徐々に添加してポリアミド酸のDMF溶液を得た。なおDMFの使用量はジ

アミン成分およびテトラカルボン酸二無水物成分のモノマー仕込濃度が、15重量%となるようにした。また、重合は40℃で行った。

【0100】上記ポリアミド酸溶液100gに対して、無水酢酸10gおよびイソキノリン10gを添加し均一に攪拌した後、脱泡を行い、ガラス板上に流延塗布し、約110℃に約5分間乾燥後、ポリアミド酸塗膜をガラス板より剥し、自己支持性を持つゲルフィルムを得た。このゲルフィルムをフレームに固定して、その後約200℃で約1分間、約300℃で約1分間、約400℃で約1分間、約500℃で約1分間加熱し、脱水閉環乾燥し、厚み12μmのポリイミドフィルムを得た。

【0101】得られたポリイミドフィルムのCHEを測定したところ2ppmであった。また、このフィルムは引張り弾性率が10GPa、100℃から200℃の平均線膨張係数が4ppmであった。

【0102】(比較例1)宇部興産社製ポリイミドフィルム、ユービレックス-S(厚み25μm)のCHEを測定したところ9ppmであった。また、このフィルムは引張り弾性率が9GPa、100℃から200℃の平均線膨張係数が13ppmであった。

【0103】(比較例2)デュボン社製ポリイミドフィルム、カプトン-E(厚み25μm)のCHEを測定したところ14ppmであった。また、このフィルムは引張り弾性率が6GPa、100℃から200℃の平均線膨張係数が12ppmであった。

【0104】(比較例3)鐘淵化学工業社製ポリイミドフィルム、アピカル-NPI(厚み25μm)のCHEを測定したところ13ppmであった。また、このフィルムは引張り弾性率が4GPa、100℃から200℃の平均線膨張係数が16ppmであった。

【0105】(実施例2)セパラブルフラスコにDMFおよびAPBを9当量、HAB1当量を取り、これらが完全に溶解するまで室温でよく攪拌しその後、氷で冷却した。次に、ESDA10当量を加え、1時間冷却攪拌し、ポリアミド酸のDMF溶液を得た。なおDMFの使用量はジアミノ化合物および芳香族テトラカルボン酸化合物のモノマー仕込濃度が、30重量%となるようにした。このポリアミド酸溶液を200℃で2時間真空乾燥し、イミド化させた。この熱可塑性ポリイミド樹脂9当量に対してエポキシ樹脂(エポコート1032H60:油化シェル製)を1当量、硬化剤として4,4'-ジアミノジフェニルスルホン0.3当量をジオキソランに溶解混合し、固形分濃度10重量%の接着剤溶液を得た。

【0106】実施例1で得られたポリイミドフィルムの一の面にスパッタリング法および電気メッキ法によって厚み5μmの銅による導体層を形成した。また他方の面に上記接着剤溶液を塗布して、170℃で2分間乾燥し、接着剤を半硬化状態にした。このときの接着剤厚みが5μmになるように接着剤溶液の塗布厚みを調整した。

このように得られた導体層／ポリイミドフィルム層／接着剤層からなる積層体を、回路をパターンニングしたプリント配線板に、200℃、3MPa、1時間の条件で熱プレス法により積層し、多層プリント配線板を作製した。得られた多層プリント配線板を20℃、60%RHの環境に1週間放置したところ、そりは発生しなかった。

【0107】(比較例4) 比較例1のフィルムを用い、実施例2と同様の方法で多層プリント配線板を作製した。得られた多層プリント配線板を20℃、60%RHの環境に1週間放置したところ、基板に反りが発生した。

【0108】(実施例3) 実施例1で得られたポリイミドフィルムの両面に実施例2で得られた接着剤溶液を塗布し、その一方の面に電解銅箔を熱プレス法により200℃、3MPa、10分間の条件で積層し導体層／接着剤層／ポリイミドフィルム層／接着剤層の構成の積層体を得た。この積層体は接着剤層は完全に硬化していない。この積層体を、回路をパターンニングしたプリント配線板に、200℃、3MPa、1時間の条件でプレス法により積層し、多層プリント配線板を作製した。得られた多層プリント配線板を20℃、60%RHの環境に1週間放置したところ、そりは発生しなかった。

【0109】(比較例5) 比較例1のポリイミドフィルムを用い実施例3と同様の方法で多層プリント配線板を作製した。得られた多層プリント配線板を20℃、60%RHの環境に1週間放置したところ、基板に反りが発生した。

【0110】(実施例4) 実施例1で得られたゲルフィルムをチタン濃度100ppmに調整したTBSTAの1-ブタノール溶液に1分間浸漬し、フィルム表面の液滴を除去した後フレームに固定して、その後約200℃で約1分間、約300℃で約1分間、約400℃で約1分間、約500℃で約1分間加熱し、脱水閉環乾燥し、厚み約12μmのポリイミドフィルムを得た。このポリイミドフィルムは引張り弾性率が10GPa、引張り伸び率が20%であった。

【0111】得られたポリイミドフィルムの一方向面にスパッタリング法および電気メッキ法によって厚み20μmの銅による導体層を形成した。

【0112】このポリイミドフィルムと銅との接着強度は8N/cmであった。また、この積層体を121℃、100%RHに96時間暴露した後の接着強度は5N/cmであった。

【0113】(実施例5) TBSTAの1-ブタノール溶液をγ-アミノプロピルトリエトキシシランの水溶液(シリコン濃度100ppm)とする以外は実施例4と

同様にして厚み約12μmのポリイミドフィルムを得た。このポリイミドフィルムは引張り弾性率が10GPa、引張り伸び率が20%であった。このフィルムの吸湿膨張係数は2ppmであった。

【0114】このポリイミドフィルムを用いて実施例4と同様に導体層を形成した。積層体のポリイミドフィルムと銅との接着強度は8N/cmであった。また、この積層体を121℃、100%RHに96時間暴露した後の接着強度は5N/cmであった。

【0115】(比較例6) 比較例3のポリイミドフィルムを用いて実施例4と同様に導体層を形成した。積層体のポリイミドフィルムと銅との接着強度は3N/cmであった。また、この積層体を121℃、100%RHに96時間暴露した後の接着強度は0.2N/cmであった。

【0116】(実施例6) 実施例4で得られた銅／ポリイミドフィルム積層体を用いて実施例2の方法で得られた銅／ポリイミドフィルム／接着剤からなる積層体を用いて薄型の多層プリント配線板を製造した。得られた多層プリント配線板は121℃、100%RHに96時間暴露した後も銅が剥離することなく良好であった。

【0117】(実施例7) 実施例4で得られたポリイミドフィルムを用いて実施例3の方法で銅／接着剤／ポリイミドフィルム／接着剤からなる積層体を用いて薄型の多層プリント配線板を製造した。得られた多層プリント配線板は121℃、100%RHに96時間暴露した後も銅が剥離することなく良好であった。

【0118】(比較例7) 比較例3のポリイミドフィルムを用いて、実施例7と同様の方法で多層プリント配線板を作製した。この多層プリント配線板は121℃、100%RHに96時間暴露したところ、最外層の銅が剥離した。

【0119】

【発明の効果】以上、本発明のポリイミドフィルムは吸湿膨張係数が小さい。また、接着強度の耐熱耐湿性が高い。このため、このポリイミドフィルムを用いた積層体は多層プリント板用材料として好適であり、この積層体を用いて作製した多層プリント配線板は湿度変化の影響を受けず、基板の信頼性が向上する。

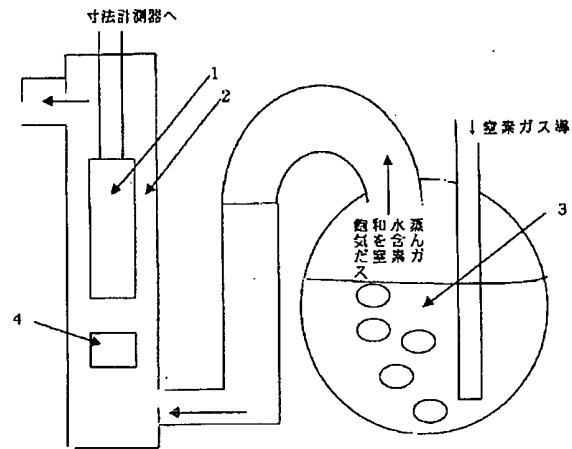
【図面の簡単な説明】

【図1】 フィルムの吸湿膨張係数の測定システムの概略図

【符号の説明】

- 1 測定サンプル
- 2 計測部
- 3 蒸留水槽
- 4 湿度センサー

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

(参考)

B 2 9 L 7:00

B 2 9 L 7:00

C 0 8 L 79:08

C 0 8 L 79:08

D

(72)発明者 伊藤 卓

滋賀県大津市仰木の里4-7-15

(72)発明者 下大迫 寛司

滋賀県大津市比叡辻1-25-1

Fターム(参考) 4F071 AA60 AB15 AB17 AB18 AB21
AB24 AB25 AC05 AC09 AC15
AF21Y AG12 AH13 BA02
BB02 BC01
4F100 AA02B AB01A AB02B AB10B
AB11B AB12B AB13B AB14B
AB15B AB16B AB17A AB17B
AB18B AB21B AB22B AB23B
AB24B AB33A AK49B AK53C
BA03 BA07 BA10A BA10C
CB00C EH46 EH66 EH71
EJ17 EJ42 GB43 JB13C
JG01A JL04
4F205 AA40 AB15 AG01 AH36 AR04
AR06 GA07 GB02 GC06 GF03
GF24 GN13 GN22
4J043 PA02 PA04 PA19 QB15 QB26
QB31 RA35 RA39 SA06 SA42
SA43 SA52 SA53 SA72 SB01
SB02 TA22 TA42 TA45 TA66
UA121 UA122 UA131 UA132
UA141 UA142 UA152 UA231
UA262 UA622 UA632 UA662
UA672 UB012 UB022 UB061
UB062 UB121 UB122 UB131
UB151 UB152 UB172 UB221
UB231 UB301 UB302 UB322
UB401 UB402 VA011 VA012
VA021 VA022 VA031 VA041
VA051 VA061 VA062 VA071
VA081 VA092 XA15 XA16
XA17 XA19 XB35 XB36 XB37
YA06 YA08 YB08 YB12 YB15
YB22 YB27 YB32 YB40 YB42
YB44 YB47 YB48 ZA34 ZB11
ZB50